

Heat-shrinkable films for packaging of vessels - moulded from resin compsns. contg. polypropylene resins and plasticiser.

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 8034862 | A | 19960206 | JP 94169520 | A | 19940721 | 199615 | B |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 94169520 A (19940721)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|-------------|--------------|
| JP 8034862 | A | | 7 | C08J-005/18 | |

Abstract:

JP 8034862 A

Heat-shrinkable films are moulded from resin compsns.contg. 100 pts.wt. of (A) polypropylene (PP) resins having a Mw of 80000-500000 and showing elution of < 5 wt.% (of all PP resin amt.) of resins at 0 deg.C and 0-20deg. C when determined by the Cross fractionation method, elution of 8-30 wt.% of resins at 20-70deg. C and elution of 70-95 wt.% of resins at 70-110deg. C and 5-60 pts. (B) plasticisers.

USE - The films are used for shrink packaging of vessels.

ADVANTAGE - The films are free from plasticiser-migration on the surface, sweat-out, loss of clarity and turbidity. They shrink at a heat-shrinkage rate of at least 20% at nearly 80 deg.C. They have small specific gravities and, when used for shrink-packaging of vessels, are sepd. and recovered easily.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10650015

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34862

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 5/18 | C E S | | | |
| B 2 9 C 61/06 | | 7639-4F | | |
| C 0 8 F 10/06 | M J F | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-169520

(22) 出願日 平成6年(1994)7月21日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 久須 隆之

愛知県名古屋市緑区乗鞍2-801

(72) 発明者 戸島 耕三郎

兵庫県神戸市北区緑町7-15-40

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【目的】 フィルム表面に可塑剤のにじみ（浸出）、汗をかいたような現象（発汗）、透明性がなくなる現象（失透）、白濁などが発生しない熱収縮性フィルムを提供すること。

【構成】 重量平均分子量が80,000～500,000の範囲内にあるポリプロピレン系樹脂であり、クロス分別法による0℃以上20℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5重量%未満であり、20超70℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の8～30重量%であり、そして70超110℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の70～95重量%である範囲内の組成を有するポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤5～60重量部を含有させてなる樹脂組成物より成形される、熱収縮性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が、80,000～500,000の範囲内にあるポリプロピレン系樹脂であり、クロス分別法による0℃以上20℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5重量%未満であり、20超70℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の8～30重量%であり、そして70超110℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の70～95重量%である範囲内の組成を有するポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤5～60重量部を含有させてなる樹脂組成物より成形される、熱収縮性フィルム。

【請求項2】 前記可塑剤が、クエン酸トリ-n-ブチル、フタル酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソデシル、セバチン酸ジオクチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸-n-ブチルおよびアジピン酸ジイソブチルからなる群より選択される、請求項1に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】 80℃以下の温度にて少なくとも一方向に2倍以上延伸されてなる請求項1または2に記載の熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可塑剤を含む熱収縮性フィルムに関し、詳しくは、フィルム表面に可塑剤のにじみ（浸出）、汗をかいたような現象（発汗）、透明性がなくなる現象（失透）、白濁などが発生しない熱収縮性フィルムに関する。さらに詳しくは、本発明は、80℃付近で20%以上の熱収縮が可能で、85℃以上での殺菌が可能な熱収縮性フィルムに関する。本発明はまた、比重が小さく、容器の収縮包装材として用いた場合に、容器との分別回収も容易でかつ環境上の問題がなく安全な熱収縮性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、飲料用などの容器を収縮包装するための収縮ラベルとして、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステル系フィルムなどが用いられている。

【0003】ポリ塩化ビニル樹脂は、可塑剤との相溶性がよいため熱成形加工性がよく、またポリ塩化ビニルから得られるフィルムは、透明性及び光沢が優れている。ポリ塩化ビニルフィルムは容器の収縮包装には好適であるが、焼却時に毒性ガスを発生するなどの環境上の問題がある。さらにポリ塩化ビニルフィルムは、比重が大きいため、容器との分別回収がしにくいなどの欠点がある。

【0004】ポリスチレンフィルムは容器の収縮包装には好適であるが、耐熱性が80℃以下であるため、85℃以上の熱水による殺菌やレトルト食品の製造時における殺菌には不適である。

【0005】ポリエステル系フィルムは容器の収縮包装に用いることはできるが、比重が大きいため、ポリ塩化ビニルと同様に容器との分別回収がしにくいという欠点がある。

【0006】ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、通常、可塑剤との相溶性が悪く、例えばポリエチレン樹脂100重量部に対して可塑剤（例えば、クエン酸トリ-n-ブチル）を5～10重量部程度の少量添加した場合、両者は相溶性がないため、これを用いて成形されたフィルムでは、可塑剤が全部フィルム表面に移行してしまい、フィルム表面が可塑剤で覆われた、べたついたものとなる。

【0007】実際、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレンブロックコポリマー、エチレン-プロピレンランダムコポリマー単独またはこれら樹脂のブレンド物100重量部に、各種可塑剤を5～60重量部添加したものでフィルムを成形したが、押出時に変動してフィルムが成形できなかったり、可塑剤のフィルム表面への浸出、白濁などが発生したりして、満足するフィルムは得られなかった。

【0008】ポリプロピレン系樹脂フィルムは、透明性、光沢、耐熱性、剛性、低比重などに優れているため、包装材料として用いるのに好適である。しかし、ポリプロピレン系樹脂フィルムは100℃以上の温度では熱収縮するが、70～80℃の低温領域ではほとんど収縮しないため、収縮包装材料としては不適である。そこで、ポリプロピレン系樹脂フィルムを、低温熱収縮性（80℃における熱収縮率が延伸方向で20%以上）を有する収縮包装材料として用いるために、種々の研究がなされている。低温熱収縮性を達成するためには、60～70℃の延伸領域でフィルムが白化せずに3～4倍程度の延伸が安定して行われ得るということが必要となる。そのため、2～10重量%の割合でプロピレン-エチレンランダム共重合体を用いたり、エチレン- α -オレフィン共重合体や石油樹脂をプロピレン-エチレンランダム共重合体に添加したりする試みが行われている。それら手段によって通常、110～120℃のポリプロピレン系樹脂フィルムの延伸温度が80～90℃程度までは引き下げられたが未だ不十分である。

【0009】ところで、従来のポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤を10～60重量部、好ましくは20～30重量部添加することにより、60～70℃の延伸領域でも白化することなく、得られるフィルムを良好に延伸することができるが、可塑剤のブリードアウト、可塑化、光沢の低下などが起こり、実用的ではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の欠点を克服するものであり、特定のポリプロピレン系樹脂

を用いることによって、フィルム表面に可塑剤のにじみ（浸出）、汗をかいたような現象（発汗）、透明性がなくなる現象（失透）、白濁などが発生しない熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。本発明はまた、80℃付近で20%以上の熱収縮が可能で、85℃以上での殺菌が可能な熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。さらに本発明は、比重が小さく、容器の収縮包装材として用いた場合に、容器との分別回収も容易かつ環境上の問題がなく安全な熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究した結果、樹脂成分として、特定の重量平均分子量を有し、かつ特定温度における樹脂溶出量が一定の範囲にあるポリプロピレン系樹脂をフィルムに成形し、これを該熱収縮性フィルムに利用することにより、上記目的を達成できることを見だし、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】本発明の熱収縮性フィルムは、重量平均分子量が80,000～500,000の範囲内にあるポリプロピレン系樹脂であり、クロス分別法による0℃以上20℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5重量%未満であり、20℃超70℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の8～30重量%であり、そして70℃超110℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の70～95重量%である範囲内の組成を有するポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤5～60重量部を含有させてなる樹脂組成物より成形される。

【0013】好ましい実施態様においては、上記可塑剤は、クエン酸トリ-n-ブチル、フタル酸ジisonデシル、アジピン酸ジisonデシル、セバチン酸ジオクチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸-n-ブチルおよびアジピン酸ジisonブチルからなる群より選択される。

【0014】好ましい実施態様においては、上記熱収縮性フィルムは、80℃以下の温度にて少なくとも一方向に2倍以上延伸されてなる。

【0015】好適な実施態様では、上記ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン-エチレン共重合体またはプロピレン- α -オレフィン共重合体である。これらの樹脂は、チタン化合物触媒およびアルミニウム化合物触媒の存在下で、まず第一のプロピレン系樹脂を第一段階目で重合し、次いで第二段階目以降において、生成したチタン含有プロピレン系樹脂と上記化合物触媒存在下で、プロピレンとエチレン、あるいはプロピレンと α -オレフィンとを共重合させ、さらにこれらの共重合体を架橋させることにより得られる。

【0016】さらに好適な実施態様では、第一段階目で生成したチタン含有プロピレン系樹脂が、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、またはプロ

ピレン- α -オレフィン共重合体である。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は、例えば、WATERS社製高温GPC（150℃V）で測定され得る。本発明に使用されるポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は80,000～500,000であり、好ましくは80,000～450,000であり、さらに好ましくは、100,000～400,000である。重量平均分子量が80,000未満ではフィルムの延伸が困難となり、500,000を超えると十分な柔軟性が得られない。本発明で用いたクロス分別法による樹脂の溶出量の測定は以下のように行われる。ポリプロピレン系樹脂をまず140℃あるいはポリプロピレン系樹脂が完全に溶解する温度の α -ジクロロベンゼンに溶解し、一定速度で冷却し、予め用意した不活性担体表面に薄いポリマー層を結晶性の高い順および分子量の大きい順に生成させる。次に、この生成したポリマー層を連続または段階的に昇温し、順次溶出した成分の濃度を検出し、その組成分布（結晶性分布）を測定する（温度上昇溶離分別）。同時に、その成分について高温GPCにより分子量および分子量分布を測定する。例えば、上記の温度上昇溶離分別（TRF=Temperature Rising Elution Fractionation）部分と高温GPC（SEC=Size Exclusion Chromatograph）部分とをシステムとして備えているクロス分別クロマトグラフ装置（CFC-T150A型：三菱油化社製）が使用され得る。

【0019】本発明で用いるポリプロピレン系樹脂は、上記クロス分別法による0℃以上20℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の5重量%未満であり、好ましくは2～3重量%である。この溶出量が、5重量%を超えるとフィルムの透明性および光沢が低下する。

【0020】この樹脂は、上記クロス分別法による20℃超70℃以下での樹脂溶出量が全ポリプロピレン系樹脂量の8～30重量%であり、好ましくは10～20重量%である。8重量%未満ではフィルムの柔軟性に欠け、30重量%を超えるとフィルムの透明性および光沢が低下し、延伸性が悪くなる。

【0021】最後に、上記クロス分別法による70℃超110℃以下での樹脂溶出量は全ポリプロピレン系樹脂量の70～95重量%であり、好ましくは80～90重量%である。70重量%未満ではフィルムの剛性がなくなり、95重量%を超えると可塑剤との相溶性が低下し、またフィルムが裂け易くなる。

【0022】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、上記クロス分別法による0℃以上20℃以下、20℃超70℃以下、70℃超110℃以下でのそれぞれの溶出樹脂の重量平均分子量が25,000～30,000、30,000～90,000、100,000～4

00, 000の範囲内にいることが好ましい。

【0023】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂において、各温度域での溶出量および重量平均分子量が上記範囲内にあることは、フィルムの弾性率、強度、延性、熱収縮性、耐熱性などの物性を制御する上で非常に重要である。

【0024】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、例えば以下のような多段重合法により製造される。まず、第一段階として、チタン化合物触媒およびアルミニウム化合物触媒の存在下においてプロピレンモノマーおよび必要に応じてプロピレン以外の α -オレフィンモノマーを用いて重合を行い、第一のポリプロピレン系樹脂を得る。このポリプロピレン系樹脂はプロピレン単体重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体などであり得る。第二段階として、前記のチタン化合物触媒およびアルミニウム化合物触媒を含有したままの上記第一のポリプロピレン系樹脂と、オレフィンモノマー（例えば、エチレン、プロピレン、または α -オレフィン）とを共重合させて、第2のポリプロピレン系樹脂を得る。この二段階反応により得られる第二のポリプロピレン系樹脂は、プロピレン-エチレン共重合体またはプロピレン- α -オレフィン共重合体であり得る。以下同様に目的に応じて多段階の共重合反応を行い得る。この製造方法の特徴は、重合を一段階で終了するのではなく、二段階以上の多段重合を行うことにある。このことにより、複数の種類のポリマーを続けて作り上げることが可能であり、通常のポリマーブレンドとは全く異なる、分子レベルでのブレンドタイプの共重合体が生成される。

【0025】通常、ポリマーブレンドの場合、適度の柔軟性と伸縮性を向上させるには、ブレンドするゴム成分の分子量を上げるのが一つの方法である。本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂の場合、このゴム成分にあたるのは上記の二段階以降の反応で生成する成分（ α -オレフィン-プロピレン、エチレン-プロピレン）であり、この成分は分子量が高いため、熔融粘度が高い。このゴム成分は上記の多段重合法を用いることにより、ポリプロピレン系樹脂中に微分散させることができる。しかし、通常の押出機などを用いたブレンド法では、このように分子量の高いゴム成分を用いると、熔融粘度が高いため、本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂のような微分散モルフォロジーを有する樹脂は作製し得ない。そのため、前述のような可塑剤を混入しても相溶性がないため、適用できないというのが実態であった。本発明で用いるポリプロピレン系樹脂の微分散モルフォロジーを有するものでは、PVCと同様に可塑剤を含有させることが可能なポリプロピレン系樹脂が得られる。

【0026】このような製造方法としては例えば、特開平4-224809号公報に記載の方法がある。この方法ではチタン化合物としては、例えば三塩化チタンと塩

化マグネシウムとを共粉砕し、これをオルトチタン酸n-ブチル、2-エチル-1-ヘキサノール、p-トルイル酸エチル、四塩化ケイ素、フタル酸ジイソブチルなどで処理して得られる、平均粒子径15 μ mの球状固体チタン触媒が用いられている。この方法ではさらに重合槽に電子供与体としてケイ素化合物、特にジフェニルジメトキシシランを添加し、さらにヨウ化エチルも添加している。さらに、特開平3-97747号公報にはチタン化合物として、塩化マグネシウムとアルコールの付加物を四塩化チタンおよび電子供与体で処理したものをを用いることが記載されている。これらの方法の他にも、例えば、特開平4-96912号公報、同4-96907号公報、同3-174410号公報、同2-170803号公報、同2-170802号公報、同3-205439号公報、同4-153203号公報、および特開昭61-42553号公報などに、このような製造方法の記載がある。本発明の熱収縮性フィルムを形成するポリプロピレン系樹脂を製造する際には、上記のような、公知の任意の方法が使用し得る。このような製造方法により得られる実際の樹脂としては徳山曹達社の「PER」およびハイモント社の「キャタロイ」などが挙げられる。これらはいずれも本発明に用いられ得る。

【0027】本発明の熱収縮性フィルムを成形するため用いられる樹脂組成物は、上記ポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤5~60重量部、好ましくは20~30重量部を含有させることにより得られる。

【0028】上記可塑剤としては、クエン酸トリ-n-ブチル(ATBC)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)、セバチン酸ジオクチル(DOS)、リン酸トリオクチル(TOP)、オレイン酸-n-ブチル(Bu-OL)、アジピン酸ジイソブチル(DIBA)などが挙げられる。

【0029】上記ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、上記可塑剤の含有量が5重量部未満の場合には、60~70℃の延伸領域で安定した延伸が得られず、逆に60重量部を越える場合には、得られるフィルムの光沢が低下して商品価値を損なう。

【0030】本発明において、上記樹脂組成物には、さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、沈降性硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、酸化チタンなどの充填剤、着色剤などを添加することができる。

【0031】本発明の熱収縮性フィルムは、例えば、上記樹脂組成物を、通常のTダイ法、インフレーション法、カレンダー法などにより、所定の厚みに成形する方法により得られ得る。

【0032】本発明の熱収縮性フィルムの厚みは、30~70 μ mが適用できる。

【0033】本発明の熱収縮性フィルムは、80℃以下の温度で、少なくとも1方向に2倍以上延伸して用いら

れ得る。低温延伸することにより、得られる熱収縮性フィルムの低温収縮率がさらに良好になると考えられる。

【0034】このフィルムは、無色透明のもの、着色された透明のもの、着色されて透明性のないものなどいずれであってもよい。

【0035】

【作用】本発明の熱収縮性フィルムにおいては、特定のポリプロピレン系樹脂が用いられていることにより、フィルム表面に可塑剤のにじみ（浸出）、汗をかいたような現象（発汗）、透明性がなくなる現象（失透）、白濁などが発生しない熱収縮性フィルムを提供することができる。本発明の熱収縮性フィルムはまた、80℃付近で20%以上の熱収縮が可能で、85℃以上での殺菌が可能である。さらに本発明の熱収縮性フィルムは比重が比較的小さいので、容器の収縮包装材として用いた場合に、容器との分別回収も容易でかつ環境上の問題がない。

【0036】本発明の熱収縮性フィルムが、浸出、発汗、失透、白濁などが発生しないという優れた特徴を有する理由は、以下のように推定される。本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレン樹脂にエチレン-プロピレン共重合体などに代表される非晶性ポリマーが重合中に大量に導入されてアロイされたようになっていると考えられる。非常に活性が高く、寿命が長いチタン系触媒の使用により、この種の樹脂の製造が一部のメーカーで可能になっているようである。このような重合によるポリマー中には、分子構造の異なる共重合体が数種存在し、そのためポリプロピレンなどの通常樹脂部とこれら共重合体部のアロイにおいて特徴あるモルフロジーが発現していると考えられる。この結果、本発明の熱収縮性フィルムは、可塑剤を含有することができると考えられる。

【0037】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。

【0038】＜実施例1＞重量平均分子量260,000、クロス分別法による各温度での溶出量が0℃以上20℃以下で2.5重量%、20℃超70℃以下で11重量%、70℃超110℃以下で86.5重量%である、ポリプロピレン系樹脂（ハイモント社製、キャタロイKT-011P、MFR5.0、密度0.900g/cm³）100重量部に、可塑剤としてアジピン酸ジイソブチル（三建化工社製D14A）20重量部を加えて樹脂組成物を得、その後、この樹脂組成物を用いて50mmインフレーション押出設備にて厚み50μmのフィルムを作成した。

【0039】得られた樹脂組成物またはフィルムについ

て、下記の方法により、可塑剤の白濁現象および発汗現象の有無、透明度、引張強度、伸度および引裂強度を評価した。

【0040】（白濁現象）得られたフィルムの外観を目視にて評価した。

【0041】（発汗現象）得られたフィルムの外観を目視にて評価した。

【0042】（透明度）積分球式光線透過率測定装置を用いて、JIS K 7105に準拠し、ヘイズ（曇価）を評価した。

【0043】（引張強度および伸度）JIS Z 1702に準拠して測定した。

【0044】（引裂強度）JIS P 8116に準拠して測定した。

【0045】得られた結果を表1に示す。以下の実施例2および比較例1～4の結果についてもあわせて表1に示す。

【0046】＜実施例2＞アジピン酸ジイソブチルの添加量を40重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で厚み50μmのフィルムを作製し、実施例1と同様の試験を行った。

【0047】＜比較例1＞アジピン酸ジイソブチルを全く添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で厚み50μmのフィルムを作製し、実施例1と同様の試験を行った。

【0048】＜比較例2＞ポリプロピレン系樹脂を低密度ポリエチレン（三菱油化社製ユカロンZE41、MFR0.5、密度0.922g/cm³）に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で厚み50μmのフィルムを作製し、同様の試験を行った。

【0049】＜比較例3＞ポリプロピレン系樹脂をエチレン6%含有のランダムコポリマーポリプロピレン樹脂（昭和電工社製ショウアロマFD332 MFR5.0、密度0.90g/cm³）に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で厚み50μmのフィルムを作製し、実施例1と同様の試験を行った。

【0050】＜比較例4＞ポリプロピレン系樹脂を、ポリプロピレン樹脂（昭和電工社製ショウアロマFD332）100重量部にエチレン-α-オレフィン共重合体（三井石油化学社製タフマーP-0280、MFR2.9、密度0.87g/cm³）20重量部をブレンドしたものに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で厚み50μmのフィルムを作製し、実施例1と同様の試験を行った。

【0051】

【表1】

| | 可塑剤 添加量 | 白濁 現象 | 発汗 現象 | 透明度 (%) | 引張強度 (kg/cm ²) | 伸度 (%) | 引裂強度 (kg/cm) |
|-------|------------|----------|----------|------------|-------------------------------|-----------|-----------------|
| 実施例 1 | 20重量部 | 無 | 無 | 6.2 | 400~435 | 900~1070 | 15~40 |
| 実施例 2 | 40重量部 | 無 | 無 | 6.4 | 390~440 | 910~1030 | 10~35 |
| 比較例 1 | なし | 無 | 無 | 6.0 | 400~430 | 930~1050 | 11~38 |
| 比較例 2 | 20重量部 | 有 | 有 | 10.0 | 240~290 | 430~530 | 60~100 |
| 比較例 3 | 20重量部 | 有 | 有 | 16.1 | 315~425 | 750~950 | 20~25 |
| 比較例 4 | 20重量部 | 有 | 有 | 14.4 | 310~400 | 750~975 | 25~170 |

【0052】表1によれば、実施例1および2で得られたフィルムでは、浸出現象、白濁現象および発汗現象はみられず、物性上も大きな変化はなく、可塑剤が樹脂中に溶け込んでいることは明らかである。比較例2および3で得られたフィルムは、白濁現象および発汗現象が見られ、実用的ではなかった。

【0053】＜実施例3＞実施例1で用いたポリプロピレン系樹脂100重量部に、可塑剤としてアジピン酸ジイソブチル（三建化工社製 D14A）20重量部を加え、二軸混練機により混練し、ペレット状の混合物を得た。この混合物を220℃に保ったTダイにてシート状に押し出し、冷却ロールで30℃まで冷却した。厚み160μmのこの未延伸シートを65℃に加熱したロール延伸機にて縦方向に4倍延伸した。次いで、この延伸フィルムを60℃の熱ロールを通して、5秒間アニールして厚み43μmのフィルムを作製した。

【0054】得られたフィルムを用いて以下の方法によりラベリングを行い、得られた包装体について、外観密着性、冷却後の収縮戻り、ボイル特性およびレトルト特性を評価した。

【0055】（ラベリング方法）フィルムを縦（延伸方向）117mm、横（延伸方向）223mmに切除後、縦方向に平行な端同士をインパルスシールにより端同士が5mm重なり合うようにして、円筒状物を作製した。この円筒状物を高さ140mm、胴部の直径68.5mm、底からの高さ117mmの肩の位置の直径が約55mmの300ml容量のガラス瓶の瓶肩部から底部まで保護されるように瓶に装着した後、200℃のオープン中に10秒間放置し、当該延伸フィルムを熱収縮させてラベリングしたガラス瓶包装体を得た。

【0056】（外観密着性）得られた包装体の外観を目視にて評価した。その評価基準は、次のとおりである。

○ … 瓶に完全に密着していた。

× … 瓶に完全には密着せず収縮が不十分であった。

【0057】（冷却後の収縮戻り）得られた包装体を室温で24時間放置した後、その包装体の外観を目視にて評価した。その評価基準は、次のとおりである。

○ … 収縮包装後冷却された状態でも、瓶肩からフィルムが離れなかった。

× … 収縮包装後冷却されることにより瓶肩の部分でフィルムが瓶から離れた。

【0058】（ボイル特性）得られた包装体を、90℃の熱水中に20分間浸漬処理後、取出した時の外観を評価した。その評価基準は次のとおりである。

○ … 処理前とまったく変化がなかった。

× … 部分的なゆるみ、白濁などが発生した。

【0059】（レトルト特性）得られた包装体を、120℃、40分間スチーム処理後、取出した時の外観を評価した。

○ … 処理前とまったく変化がなかった。

× … 部分的なゆるみ、白濁などが発生した。

【0060】得られた結果を表2に示す。以下の実施例4および比較例5～7の結果についてもあわせて表2に示す。

【0061】＜実施例4＞可塑剤の添加量を40重量部としたこと以外は、実施例3と同様にしてフィルムを作製し、実施例3と同様の試験を行った。

【0062】＜比較例5＞可塑剤を全く添加せず延伸倍率を2倍としたこと以外は、実施例3と同様にしてフィルムを作製し、実施例3と同様の試験を行った。

【0063】＜比較例6＞可塑剤を全く添加せず延伸温度を90℃としたこと以外は、実施例3と同様にしてフィルムを作製し、実施例3と同様の試験を行った。

【0064】＜比較例7＞延伸温度を80℃としたこと以外は、実施例3と同様にしてフィルムを作製し、実施例3と同様の試験を行った。

【0065】

【表2】

| | 可塑剤 添加量 | 延伸 温度 | 延伸 倍率 | 熱収縮率(80℃) | | 外観 密着性 | 冷却後の 収縮戻り | ボイル 特性 | レトルト 特性 |
|------|------------|----------|----------|-----------|----|-----------|--------------|-----------|------------|
| | | | | 縦 | 横 | | | | |
| 実施例3 | 20重量部 | 65℃ | 4.0 | 28% | 1% | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 40重量部 | 65℃ | 4.0 | 24% | 1% | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例5 | なし | 65℃ | 2.0 | 14% | 0% | × | × | × | × |
| 比較例6 | なし | 90℃ | 4.0 | 8% | 0% | × | × | × | × |
| 比較例7 | 20重量部 | 80℃ | 4.0 | 14% | 0% | × | × | × | × |

【0066】表2によれば、実施例3および4で得られた熱収縮性フィルムは、65℃という低温延伸温度においても十分に熱収縮し、得られた熱収縮性フィルムの外観密着性、冷却後の収縮戻り、ボイル特性およびレトルト特性は優れていることがわかる。比較例5～7で得られた熱収縮性フィルムは、熱収縮率、外観密着性、冷却後の収縮戻り、ボイル特性およびレトルト特性が不十分であり、実用に適さない。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、フィルム表面に可塑剤のにじみ（浸出）、汗をかいたような現象（発汗）、透明性がなくなる現象（失透）、白濁などが発生しない熱収縮性フィルムを得ることができる。本発明によればまた、80℃付近で20%以上の熱収縮が可能で、85℃以上での殺菌が可能な熱収縮性フィルムを得ることができる。本発明の熱収縮性フィルムは、比重が小さく、容器の収縮包装材として用いた場合に、容器との分別回収も容易でかつ環境上の問題がなく安全である。